

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-008797

(43)Date of publication of application : 13.01.1995

(51)Int.Cl.

B01J 23/52
B01J 23/52
B01D 53/86
B01D 53/94
B01J 23/66
B01J 23/66
G01N 27/12
H01M 4/90

(21)Application number : 06-067803

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

(22)Date of filing : 10.03.1994

(72)Inventor : HARUTA MASAKI
KOBAYASHI TETSUHIKO

(54) OXIDATION CATALYST, REDUCTION CATALYST AND CATALYST FOR COMBUSTIBLE GAS SENSOR ELEMENT AND ELECTRODE WHICH CONSIST OF TITANIUM-BASED METALLIC OXIDE CONTAINING SUPERFINE PARTICLE OF GOLD IMMOBILIZED THEREON

(57)Abstract:

PURPOSE: To uniformly and strongly immobilize superfine particles of gold and to increase the catalytic activity by immobilizing the superfine particles of gold whose particle diameter has a specified value on metallic oxide incorporating titanium as the main component.

CONSTITUTION: The superfine particles of gold whose particle diameter is 250 angstrom or below are immobilized on a metallic oxide incorporating titanium as the main component. In the method, pH of liquid containing metallic oxide incorporating titanium used for a carrier as the main component is firstly regulated to about 7-11. The aqueous solution of a gold compound is dropt into the aqueous solution thereof under agitation. Gold hydroxide is made to adhere to metallic oxide incorporating titanium as the main component. Then the superfine particles of gold are deposited and immobilized on the surface of titanium-based oxide by heating the titanium-based metallic oxide to which gold hydroxide is made to adhere at about 100-800° C. As metallic oxide incorporating titanium as the main component, multiple oxide containing titanium such as FeTiO₃ is used in addition to TiO₂. Thereby an oxidation catalyst, a reduction catalyst and a catalyst for a combustible gas sensor and an electrode wherein catalytic activity is excellent are obtained easily and efficiently.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-8797

(43) 公開日 平成7年(1995)1月13日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/52	Z A B A	8017-4G		
		M 8017-4G		
B 0 1 D 53/86	Z A B			

B 0 1 D 53/ 36 Z A B
1 0 2 B

審査請求 有 発明の数 4 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-67803

(22) 出願日 平成6年(1994)3月10日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 春田 正毅

兵庫県川西市大和東2丁目15番13号

(72) 発明者 小林 哲彦

大阪府池田市五月丘3丁目4番13号

(74) 指定代理人 工業技術院大阪工業技術研究所長

(54) 【発明の名称】 金超微粒子固定化チタン系金属酸化物からなる酸化触媒、還元触媒、可燃性ガスセンサ素子および電極用触媒

(57) 【要約】

【目的】チタン系金属酸化物担体上に金超微粒子を均一かつ強固に固定化した複合材料からなり、触媒活性に優れた酸化触媒、還元触媒、可燃性ガスセンサ、電極用触媒などを簡単でかつ効率良く得る技術を提供することを主な目的とする。

【構成】1. チタンを主成分とする金属酸化物に粒径250オングストローム以下の金微粒子を固定化したことを特徴とする金超微粒子固定化チタン系金属酸化物からなる酸化触媒。

2. チタンを主成分とする金属酸化物に粒径250オングストローム以下の金微粒子を固定化したことを特徴とする金超微粒子固定化チタン系金属酸化物からなる還元触媒。

3. チタンを主成分とする金属酸化物に粒径250オングストローム以下の金微粒子を固定化したことを特徴とする金超微粒子固定化チタン系金属酸化物からなる可燃性ガスセンサ素子。

4. チタンを主成分とする金属酸化物に粒径250オングストローム以下の金微粒子を固定化したことを特徴と

する金超微粒子固定化チタン系金属酸化物からなる電極用触媒。

【特許請求の範囲】

【請求項1】チタンを主成分とする金属酸化物に粒径250オングストローム以下の金微粒子を固定化したことを特徴とする金超微粒子固定化チタン系金属酸化物からなる酸化触媒。

【請求項2】チタンを主成分とする金属酸化物に粒径250オングストローム以下の金微粒子を固定化したことを特徴とする金超微粒子固定化チタン系金属酸化物からなる還元触媒。

【請求項3】チタンを主成分とする金属酸化物に粒径250オングストローム以下の金微粒子を固定化したことを特徴とする金超微粒子固定化チタン系金属酸化物からなる可燃性ガスセンサ素子。

【請求項4】チタンを主成分とする金属酸化物に粒径250オングストローム以下の金微粒子を固定化したことを特徴とする金超微粒子固定化チタン系金属酸化物からなる電極用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、金超微粒子固定化チタン系金属酸化物からなる酸化触媒、還元触媒、可燃性ガスセンサ素子および電極用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術及びその問題点】粒径0.1 μ m程度以下の金超微粒子は、通常の粗大粒子とは異なった特異な物理的、化学的性質を示すことが知られている（「超微粒子」アグネ出版センター刊、1986）。

【0003】しかしながら、超微粒子は、表面エネルギーが大きく、非常に凝集しやすいために、取扱いが困難である。特に金は、Pt、Pdなどの他の貴金属に比べて融点が低く（金：1063℃、白金：1769℃、パラジウム1550℃）、かつ金属同志の結合が強いために、超微粒子が凝集しやすく、超微粒子としての特徴を十分に引き出すことが困難であった。

【0004】このため、金超微粒子を均一に分散した状態で担体に担持乃至固定化する方法の開発が要望されており、例えば、マンガ、鉄、コバルト、ニッケル、銅などの水溶性化合物と金化合物とを含む混合水溶液を用いて共沈法により、金属酸化物中に金化合物が分散した複合材料を得る方法が報告されている（特開昭60-238148号公報）。しかしながら、このような方法では、チタンを主成分とする酸化物を担体とする複合材料であって、触媒特性に優れたものは得られていない。また、この方法では、チタンを主成分とする酸化物の成形体や酸化チタンを担持した成形体に対しては、金超微粒子を固定することができないので、使用形態が限定されるという欠点があり、さらに金の使用量が多くなるという欠点もある。

【0005】また、金を含有する水溶液に、担体を浸漬し、尿素および／またはアセトアミドを用いて、担体上に金超微粒子を析出させる方法もある（特願昭60-1

92775号）。しかしながら、この方法では、金の析出の条件を精密に制御することが不可欠であり、また、担持させるために数時間という長い時間を要するという欠点がある。さらに、金の水溶液から金成分の一部を沈殿析出させることができるだけなので、金の利用率が低く、製造コストが高くなるという欠点もある。さらにまた、得られる金の析出物が不均一で粗大なかたまりとなり易く、金析出物の粒径制御が困難である。

【0006】従って、現在のところ、触媒などとして十分満足すべき性能を備えた、担体上に金超微粒子を固定した複合材料は、得られていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、チタンを主成分とする金属酸化物からなる担体上に金微粒子を均一かつ強固に固定した複合材料であって、酸化触媒、還元触媒、可燃性ガスセンサ素子および電極用触媒として有用な複合材料を簡単な方法で効率よく得る方法を提供することを主な目的とする。

【0008】

【問題点を解決するための手段】本発明者は、上記の如き従来技術の問題点を鑑みて、チタンを主成分とする金属酸化物からなる担体上に金超微粒子を均一かつ強固に固定した複合材料を簡単な方法で効率よく調製すべく、鋭意研究を重ねてきた。そして、金錯体イオンのアルカリ性水溶液中における沈殿生成・溶解反応、金属酸化物などの表面への吸着挙動などに注目して、さらに研究を進めた結果、水溶液のpH値と金水溶性塩やその他の添加物の添加方法を特定条件下に調整して行う場合には、チタンを主成分とする金属酸化物の表面に、金の水酸化物又は金の超微粒子を均一に、しかも高効率で析出させることができることを見出した。さらに、金の水酸化物が析出した場合には、これを加熱することによって、金超微粒子をチタンを主成分とする金属酸化物上に均一かつ強固に固定担持することが可能となることを見出した。さらにまた、得られた金超微粒子固定化チタン系酸化物は、酸化触媒、還元触媒、可燃性ガスセンサ素子、電極用触媒などの用途に極めて有用であることを見出した。

【0009】即ち、本発明は、以下に示す金超微粒子固定化チタン系酸化物からなる酸化触媒、還元触媒、可燃性ガスセンサ素子および電極用触媒を提供するものである；

1. チタンを主成分とする金属酸化物に粒径250オングストローム以下の金微粒子を固定化したことを特徴とする金超微粒子固定化チタン系金属酸化物からなる酸化触媒。

【0010】2. チタンを主成分とする金属酸化物に粒径250オングストローム以下の金微粒子を固定化したことを特徴とする金超微粒子固定化チタン系金属酸化物からなる還元触媒。

【0011】3. チタンを主成分とする金属酸化物に粒径250オングストローム以下の金微粒子を固定化したことを特徴とする金超微粒子固定化チタン系金属酸化物からなる可燃性ガスセンサ素子。

【0012】4. チタンを主成分とする金属酸化物に粒径250オングストローム以下の金微粒子を固定化したことを特徴とする金超微粒子固定化チタン系金属酸化物からなる電極用触媒。

【0013】本発明が対象とする金超微粒子固定化チタン系金属酸化物は、以下に挙げる方法で得ることができる。

【0014】(1) 第1方法：まず、担体としてのチタンを主成分とする金属酸化物を含有する液のpHを7~11、好ましくは7.5~10とし、攪拌下にこの水溶液に金化合物の水溶液を滴下して、チタンを主成分とする金属酸化物上に金水酸化物を付着させる。次いで、この金水酸化物を付着するチタン系金属酸化物を100~800℃に加熱することにより、チタン系酸化物表面に金超微粒子を析出させて固定化する。

【0015】この方法では、チタンを主成分とする金属酸化物としては、 TiO_2 だけではなく、例えば、 $FeTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ などのチタン含有複合酸化物を用いることができる。なお、本発明における「チタンを主成分とする酸化物」には、加熱によってチタン酸化物乃至チタン含有金属酸化物を形成する炭酸塩、水酸化物などのいわゆる「金属酸化物の前駆体」も含むものとする。

【0016】チタン酸化物乃至チタン含有金属酸化物（本明細書においては、この両者を単にチタン系金属酸化物ということがある）の形状は、特に限定はされず、粉体状で用いる以外に、各種の形状に成形して用いることもできる。また、アルミナ、シリカ、マグネシア、コーゼライト等のセラミックスや各種の金属製の発泡体、ハニカム、ペレットなどの支持体上にチタン系金属酸化物を固定した状態で用いることもできる。

【0017】チタン系金属酸化物の水中への添加量は、特に限定はなく、例えば粉体状の金属酸化物を用いる場合には、それを水中に均一に分散乃至懸濁できるような量であればよく、通常10~200g/l程度が適当である。また、チタン系金属酸化物を成形体として用いる場合には、成形体の形状に応じて、その表面に水溶液が十分に接触できる状態であれば、金属酸化物担体の添加量は、特に限定されない。

【0018】水溶液の形態で使用する金化合物としては、塩化金酸($HAuCl_4$)、塩化金酸ナトリウム($NaAuCl_4$)、シアン化金($AuCN$)、シアン化金カリウム($K[Au(CN)_2]$)、三塩化ジエチルアミン金酸($(C_2H_5)_2NH \cdot AuCl_3$)などの水溶性金塩が例示される。滴下に用いる金化合物水溶液の濃度は、特に限定されないが、通常0.1~0.00

1mol/l程度が適当である。

【0019】金属酸化物を含む懸濁液乃至分散液を所定のpH範囲に調整するためには、通常、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニアなどのアルカリ化合物を用いればよい。

【0020】金化合物の水溶液は、急激な反応によって金の水酸化物の大きな沈殿が生じないように、攪拌下に上記の懸濁液乃至分散液に対し徐々に滴下することが必要であり、通常滴下量に応じて滴下時間を3~60分程度の範囲内とし、且つ水酸化物の大きな沈殿が生じないように滴下速度を適宜調節すればよい。

【0021】滴下時のチタン系金属酸化物含有液の液温は、20~80℃程度が適当である。

【0022】金化合物の水溶液の滴下量は、チタン系金属酸化物上に担持させる金超粒子の量によって決定される。担持量の上限は、使用するチタン系金属酸化物の種類やその形状、比表面積などによって異なるが、通常0.1~10重量%程度まで担持させることができる。

【0023】第1方法では、金化合物水溶液を徐々に滴下するので、滴下時に、金の水酸化物が液相で生成しても、すぐに再溶解し、この再溶解した金化合物がチタン系金属酸化物表面に吸着されて、チタン系金属酸化物を核として、その表面に金が水酸化物として付着する。このため、滴下した金化合物が水溶液中に沈殿析出することはない。

【0024】金化合物水溶液を滴下した分散乃至懸濁液中では、通常、金は負の電荷を有する錯イオンとして存在する。このためチタン系金属酸化物への金の付着効率を上げるためには、分散乃至懸濁液のpHをチタン系金属酸化物担体の等電位点よりも低い値、即ち酸性側として、チタン系金属酸化物の表面が正の電荷を有するように調整することが好ましい。また、等電位点よりもアルカリ性側のpHとする場合にも、できるだけ等電位点に近いpH値とすることが適当であり、好ましくは、等電位点のpH値よりも0.5程度高いpH値以下で用いる。

【0025】金化合物は、通常pH7~11程度の状態で水酸化物としてチタン系金属酸化物に付着しやすいが、付着する際に、酸性イオンを放出して、混合反応液のpHを下げる傾向にある。例えば、金化合物として、 $HAuCl_4$ を用いる場合には、 Cl^- イオンを放出して液のpHが低下する。このため、均一な金超微粒子の析出物を得るためには、適宜アルカリ水溶液を滴下して、混合反応液のpHの変動を抑制することが好ましい。特に、pH7~8程度の低pHで反応を行う場合には、pHが7以下とならないように金化合物水溶液とアルカリ水溶液とを同時に滴下することが好ましい。

【0026】金の水酸化物が付着したチタン系金属酸化物を100~800℃に加熱することによって、付着した金の水酸化物が分解されて、チタン系金属酸化物上に

5

金が均一に超微粒子として析出し、強度に固定される。加熱時間は通常1～24時間程度とすればよい。

【0027】(II)第2方法：金化合物を溶解しており、pH7～11（好ましくはpH7.5～10）であって、チタン系金属酸化物を含有する液に、還元剤の水溶液を攪拌下に滴下し、チタン系金属酸化物表面に金を還元析出させて、金の超微粒子を固定化する。金化合物、チタン系金属酸化物、pH調整用のアルカリ性化合物などは、上記第1方法と同様のものが使用できる。チタン系金属酸化物の添加量も、上記第1方法と同様でよい。本第2方法では、液中の金化合物の濃度は、 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 程度とすることが適当である。チタン系金属酸化物含有水溶液の反応時の液温は、0～80℃程度が適当である。

【0028】還元剤としては、ヒドラジン、ホルマリン、クエン酸ナトリウムなどが使用でき、その溶液としての濃度は、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 程度である。還元剤水溶液の添加量は、化学量論的に必要な量の1.5～10倍程度とすることが適当である。還元剤水溶液は、反応液中で急激な金の析出が生じないように徐々に滴下することが必要であり、通常、3～60分程度の時間をかけて滴下すればよい。

【0029】還元剤溶液の滴下によって、チタン系金属酸化物表面に吸着された金化合物が金に還元されて、強固に付着する。

【0030】金属酸化物として CaTiO_3 、 SrTiO_3 などを用いる場合には、pH11程度の高pH値でも、金化合物は、高効率で金属酸化物に付着する。これに対し、酸化チタン(TiO_2)を用いる場合には、このような高pH値では、金属酸化物表面が強く負に帯電して、金化合物の付着効率が悪くなる場合が多い。このような場合には、反応液のpHを7～8程度として、金属酸化物を正に帯電させるか、或いは負に帯電する場合であっても、負の電荷量がある程度少なくすることが好ましい。反応液のpHを7～8とする場合には、還元剤の滴下と同時にアルカリ水溶液を滴下し、反応液のpHが低下しないように調整することによって、金の還元析出速度をほぼ一定に維持することが好ましい。

【0031】なお、得られた金超微粒子固定化チタン系金属酸化物はそのままでも常温で使用できるが、これを高温で使用する場合には、高温での安定性確保のために、使用に先立って、一旦使用温度付近の温度に該金超微粒子固定化チタン系金属酸化物を加熱しておくことが好ましい。

【0032】(III)第3方法：金化合物を溶解し、pH11以上（好ましくはpH11～12）であって、チタン系金属酸化物を含有する液に、二酸化炭素ガスを吹き込むか、或いは攪拌下に酸性水溶液を徐々に滴下して、液のpHを7～11に低下させ、チタン系金属酸化物の表面に金水酸化物を付着させる。次いで、このチタ

6

ン系金属酸化物を100～800℃に加熱して、チタン系金属酸化物表面に金超微粒子を析出させる。

【0033】金化合物—チタン系金属酸化物、アルカリ性化合物の種類及び使用量などは、第1方法と同様でよい。チタン系金属酸化物を含有する液の液温は、20～80℃程度とすればよい。

【0034】この方法では、金化合物は、水酸基が過剰に結合した錯イオンとして、チタン系金属酸化物を含有する液中に溶解した状態で存在することが必要である。従って、使用する金化合物に応じて、pH11以上であって金化合物が水酸基含有錯イオンとして溶解する状態となるように、チタン系金属酸化物含有液のpHを調整する。

【0035】この様な状態に調整した液中に二酸化炭素ガスを吹き込むか、または酸性水溶液を徐々に滴下して、溶液のpHを徐々に低下させて、pH7～11とすることにより、チタン系金属酸化物を核として、金の水酸化物が析出し、チタン系金属酸化物表面に付着する。

【0036】二酸化炭素ガスの吹き込み速度は、特に限定されず、反応液が均一にバブリングされる状態であればよい。

【0037】酸性水溶液としては、硝酸、塩酸、硫酸、酢酸などの水溶液が使用でき、これらの酸水溶液は、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 程度の濃度で用いればよい。滴下量は、チタン系金属酸化物を含有する液のpHが7未満にならない範囲であればよい。滴下速度は、金の水酸化物の大きな沈殿が生じないように、滴下時間3～60分間程度の範囲で滴下量に応じて適宜決定すればよい。

【0038】次いで、金の水酸化物が付着したチタン系金属酸化物を100～800℃に加熱することによって、付着した金の水酸化物が分解され、チタン系金属酸化物上に均一に金超微粒子が析出し、強固に固定化される。加熱時間は、通常1～24時間程度とすればよい。

【0039】なお、上記の各方法において、金化合物がチタン系金属酸化物上に十分に付着するように、滴下または吹き込み終了後に30分～2時間程度の間チタン系金属酸化物を含有する液の攪拌を行うことが好ましい。

【0040】上記の各方法によれば、粒径500オングストローム程度以下で均一な粒径の金超微粒子をチタン系金属酸化物上に固定化することができ、特に従来法では得られなかった250オングストローム程度以下の微細な金超微粒子をチタン系金属酸化物に均一かつ強固に担持させることが可能である。金超微粒子は、上記の第1～第3のいずれの方法においても、チタン系金属酸化物に対し、0.1～10重量%程度まで担持させることができる。

【0041】上記の各方法では、チタン系金属酸化物を粉体の状態で用いる以外にも、予め成形した状態で用いたり、各種の支持体に固定した状態で用いることもでき

る。例えば、白金線などを埋め込んだ焼結体、電気リードを接続した電極としてのチタン系金属酸化物の焼結体などに直接金超微粒子を固定化することができる。

【0042】上記の方法により得られる金超微粒子固定化チタン系金属酸化物は、微細な金超微粒子がチタン系金属酸化物上に均一に担持されたものであり、各種の用途に使用できる。

【0043】例えば、上記の各方法で得られた金超微粒子固定化チタン系金属酸化物は、300℃以下の比較的低温で水素、一酸化炭素、メタノール、プロパンなどの燃料を広い濃度範囲で燃焼できるので、触媒燃焼方式の各種暖房器や厨房用加熱器用の触媒体として有用である。また、石油ストーブ、石油ファンヒータ、ガスファンヒータ用排ガス浄化触媒体として、或いは空調機器用空気浄化触媒フィルタとして利用できる。その他にも、塗料工業などにおける溶剤酸化処理用触媒体、工場排ガス浄化用触媒体などとしても有用である。

【0044】また、上記の金超微粒子固定化チタン系金属酸化物は、NO、NO₂などの窒素酸化物を水素、一酸化炭素などを用いて還元するための触媒としても有用である。

【0045】さらに、上記の金超微粒子固定化チタン系金属酸化物は、水素、一酸化炭素、メタノール、炭化水素などの可燃性ガスセンサー素子としても有用である。

【0046】さらにまた、上記の金超微粒子固定化チタン系金属酸化物は、水素、一酸化炭素、メタノール、炭化水素などを対象とした燃料電池やこれらのガスの電気化学的反応の電極用触媒として有用である。

【0047】

【発明の効果】本発明の金微粒子固定化チタン系金属酸化物を得るための方法では、各種の形態のチタン系金属酸化物に対して、短時間で金超微粒子を固定・担持させることができ、しかも金の利用効率が高いので、金化合物の使用量を節減できる。

【0048】また、予め成形した焼結体や各種の支持体に固定したチタン系金属酸化物に直接金超微粒子を固定することができるので、従来のプロセスで作製したガスセンサー素子や電極などに直接金超微粒子を固定化して、これらの材料の性能を容易に向上させることができる。

【0049】より具体的には、本発明による金微粒子固定化チタン系金属酸化物は、酸化触媒、還元触媒、可燃性ガスセンサ、電極用触媒などとして極めて有用である。

【0050】

【実施例】

実施例1

酸化チタン(TiO₂)粉末5.0gを500mlの水に懸濁させた。この懸濁液を攪拌し、その中へ塩化金酸(HAuCl₄)の水溶液および炭酸ナトリウム(NaCO₃)の水溶液を10分間かけて同時に滴下した。こ

の時の塩化金酸水溶液の濃度は7.5×10⁻³Mであり、滴下量は100mlであった。また、炭酸ナトリウム水溶液の濃度は0.1Mであり、懸濁液のpHが7〜8となるように滴下した。

【0051】滴下終了後、懸濁液の攪拌を1時間継続して、酸化チタン表面上に水酸化金(III)(Au(OH)₃)を析出させた。無色透明の上澄液に水酸化ナトリウムを加えてpHを12にしてホルマリンを加えたところ、金コロイドの析出により無色からわずかに淡い紫色への変化が生じたが、分析の結果、溶液中の金の大部分が酸化チタン上に析出したことが、わかった。

【0052】次いで、水酸化金が析出した酸化チタンを水洗し、乾燥し、さらに空气中400℃で3時間焼成して水酸化金を熱分解することにより、酸化チタン表面に金を担持した触媒Au(3wt%)/TiO₂を得た。触媒表面に担持された金は、金属状態でかつ粒子径が良く揃い平均35オングストローム以下であることを高分解能透過型電子顕微鏡で確認した。

【0053】次いで、上記触媒を40〜70メッシュにふるい分けしたものを0.2g用いて、一酸化炭素(CO)1容量%を含む空気混合ガスを67ml/分で流通させて、一酸化炭素に対する酸化活性を調べた。

【0054】その結果、-35℃で50%の酸化反応率を示し、この触媒Au/TiO₂が0℃以下の低温でも高い一酸化炭素酸化活性を示すことが明らかとなった。

【0055】また、COを水素に代えて上記と同様の条件で実験を行ったところ、41℃で50%の酸化反応率を示し、触媒Au/TiO₂は室温付近でも高い水素酸化活性を示すことが明らかとなった。

【0056】実施例2

40〜70メッシュにふるい分けたチタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)粉末5.0gを250mlの水に懸濁させた。

【0057】この懸濁液を攪拌しながら、その中へ塩化金酸(HAuCl₄)水溶液および炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)水溶液を30分間かけて同時に滴下した。この際の塩化金酸水溶液の濃度は2.5×10⁻³Mであり、滴下量は100mlであった。また、炭酸ナトリウム水溶液の濃度は0.1Mであり、懸濁液のpHが8〜9に維持されるように滴下した。滴下終了後、懸濁液の攪拌をさらに1時間継続し、SrTiO₃表面に水酸化金(III)(Au(OH)₃)を析出させた。無色透明の上澄液に水酸化カリウムを加えてpHを12にし、さらにホルマリンを加えたが、金の析出による色の変化は僅かであり、溶液中の金の大部分がチタン酸ストロンチウム上に析出したことがわかった。

【0058】次いで、水酸化金が析出したSrTiO₃を水洗した後、乾燥し、さらに空气中400℃で3時間焼成し、水酸化金を熱分解することにより、SrTiO₃表面に金を担持した触媒Au(1wt%)/SrTi

O₂を得た。

【0059】触媒表面に担持された金は、金属状態でかつ粒子径が100オングストローム以下であることをX線光電子分光法およびX線回折法で確認した。

【0060】次いで、上記触媒を0.2g用い、一酸化炭素(CO)1容量%を含む空気混合ガスを67ml/分で流通させて、一酸化炭素の酸化活性を調べた。その結果Au(1wt%)/SrTiO₃は、室温付近で高い一酸化炭素酸化活性を示すことが明らかとなった。

【0061】実施例3

塩化金酸(HAuCl₄・4H₂O)0.21gを溶かしたpH7のアンモニア水溶液100ml中に酸化チタン(TiO₂)粉末2.0gを懸濁させた。この懸濁液を室温で激しく攪拌しながら、滴下ロートに入った塩酸ヒドラジンの3.7重量%水溶液3.5mlと10重量%アンモニア水を同時に少量ずつ30~60分間かけて加えた。アンモニア水は、水溶液の最終pHが8になるまで添加した。塩酸ヒドラジン水溶液を加える前の反応初期には、塩化金酸の存在により、水溶液は黄色透明を呈していたが、還元反応終了後には、上澄液が無色透明となり、液相中での金コロイド粒子の存在を示す赤色或いは青色透明にはならなかった。これにより、酸化チタン(TiO₂)表面上にのみ金が還元析出したことが確認された。

【0062】還元反応終了後の懸濁液をろ過し、洗浄し、固形分を一昼夜かけて真空乾燥した後、空气中300℃で5時間焼成して、金を5重量%固定・担持した酸化チタン(TiO₂)を得た。

【0063】この金を固定化した酸化チタン0.2gを用い、メタノールを1容量%含む空気混合ガスを67ml/分で流通させて、メタノールの酸化活性を調べた。その結果、150℃でメタノールの70%を二酸化炭素まで酸化できた。

【0064】実施例4

酸化チタン(TiO₂)粉末を湿式ミルで微粉砕したものにポリビニルアルコールを少量加え、ペースト状にした。これを5cm×5cm×2cmのコージライト製ハニカムに塗布し、空气中400℃で3時間焼成した。得られたハニカムをpH8.5の炭酸ナトリウム水溶液200mlに浸漬し、水溶液を循環ポンプで循環攪拌しながら、塩化金酸ナトリウム2水和物[Na(AuCl₄)・2H₂O]0.30gを溶かした水溶液50mlとpH9の炭酸ナトリウム水溶液50mlとをそれぞれ30分間かけて徐々に滴下した。

【0065】この場合にも、実施例1の場合と同様に、還元反応終了後の上澄液は、無色透明であり、これに水酸化カリウムを加えてpH12にし、ホルマリンを過剰に加えても、金の析出による色の変化はごく僅かしか起こらず、ハニカムに担持されている酸化チタン表面上にのみ金が水酸化物として析出したことが確認された。次

いで、金を沈殿析出したハニカムを水溶液から取り出し、洗浄後120℃で12時間乾燥し、空气中500℃で3時間焼成して金超微粒子固定化酸化チタン担持ハニカム触媒を得た。触媒表面に担持された金は、金属状態でかつ粒子径が約70オングストロームであることがX線回折法によって確認された。

【0066】次いで、上記触媒にCO1容量%と水分1容量%とを含む空気混合ガスを10リットル/分で流通させて、一酸化炭素に対する酸化活性を調べた。その結果、35℃で80%の酸化反応率を示し、金超微粒子固定化酸化チタン担持ハニカム触媒は、室温で高い一酸化炭素酸化活性を示すことが明らかとなった。

【0067】また、上記触媒にCO1000ppmおよび一酸化窒素(NO)1000ppmを含むヘリウムガスを10l/分で流通させて、NOに対する還元活性を調べた。その結果、250℃ではNOの25%がN₂に、300℃ではNOの70%がN₂に還元され、本発明による金超微粒子固定化酸化チタン担持ハニカム触媒は、250℃以上の温度範囲で高い一酸化窒素還元活性を示すことが明らかとなった。

【0068】実施例5

チタン酸カルシウム(CaTiO₃)顆粒5.0gを塩化金酸(HAuCl₄)1.25×10⁻⁴molと水酸化カリウム(KOH)1.0×10⁻²molとを含むpH11.5のアルカリ性水溶液500mlに懸濁させた。この懸濁液中に0.1Mの硝酸を2ml/分の速度で滴下して、溶液のpHを8まで下げることにより、CaTiO₃表面に水酸化金(III)[Au(OH)₃]を析出させた。これを水洗し、乾燥し、さらに空气中400℃で3時間焼成し、水酸化金を熱分解させて、CaTiO₃表面に金を担持した触媒Au(0.5wt%)/CaTiO₃を得た。

【0069】上記の触媒0.2gを用い、一酸化炭素(CO)を1容量%含む空気混合ガスを67ml/分で流通させて、一酸化炭素の酸化活性を調べた。その結果90℃で85%の酸化反応率を示した。このことから、この触媒Au/CaTiO₃は、100℃以下の温度で高い一酸化炭素酸化活性を示すことが明らかとなった。

【0070】実施例6

実施例2で作製したAu(1wt%)/SrTiO₃を膜状の焼結体とし、電気抵抗が測定できるように2本の電極を接続した。則ち、10mm×10mmのアルミナ基板(厚さ0.5mm)の表面に2本の電極用金線(直径0.05mm)を間隔1.0mmとなるように並べ、Au(1wt%)/SrTiO₃粉末500mgに約1mlの水を加え、乳鉢で充分微粉砕して作ったペーストを塗布した。これを120℃で12時間乾燥後、空气中400℃で1時間焼成することにより、電極付き膜状焼結体を得られ、これを可燃性ガスセンサ素子とした。

【0071】可燃性ガスの検知感度は、ガスセンサ素子

10

20

30

40

50

の清浄空気中の電気抵抗値 (R_{air}) と被検ガスを含む空気中の電気抵抗値 (R_{gas}) との比で表わすものとする。ガスセンサ素子の温度を 300°C とした場合、空気中に 100ppm 含まれる一酸化炭素、水素およびプロパンに対する R_{air}/R_{gas} は、それぞれ 8.5 、 2.2 および 1.5 であり、一酸化炭素に対して特に優れた応答感度を示すことが明らかとなった。

【0072】実施例7

実施例1で作製した $\text{Au}(3\text{wt}\%)/\text{TiO}_2$ 粉末を乳鉢で微粉砕したものと白金 $1\text{wt}\%$ を担持した黒鉛とを $1:5$ の重量比で混練した後、銅線と一緒に加圧成型して $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 角の電極を作製した。これをH型の電解セル中の 1M 水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、白金板を対極として電圧を印加しながら一酸化炭素 (CO) をこの電極にバブリングさせると、 CO の酸化による電流が流れた。標準水素電極基準で 100mV の過電圧を印加した場合、この電流値は 0.1mA であった。

【0073】これに対し、白金を $1\text{wt}\%$ 担持した黒鉛だけで電極を作製した場合には、 300mV の過電圧を印加することにより、電流値は、はじめて 0.1mA に達した。

【0074】同様にメタノールを濃度 1M になるように加えた場合に、メタノールの電解酸化によって流れる電*

表1 水素及び一酸化炭素の酸化反応に対する触媒活性の比較

触 媒	触 媒 活 性	
	水素の 50% 酸化率温度	一酸化炭素の 50% 酸化率温度
実施例1	41°C	-35°C
比較例1	210°C	300°C 以上*
酸化チタン	300°C 以上*	300°C 以上*
金超微粒子	100°C	295°C

*: 温度 300°C までの測定では 50% 酸化率に達しなかったことを意味する。

【0080】表1の結果は、従来最も一般的に用いられていた含浸法で金担持触媒を作製しても、本発明による金超微粒子固定化酸化チタン系酸化物が有する優れた低温触媒活性は、到底発現されないことを示している。

【0081】また、酸化チタン粉末単独では 300°C 以下の温度で酸化触媒活性がほとんどないこと、および金超微粒子単独では酸化触媒活性が低いことに加え、水素の酸化に対しての方が一酸化炭素の酸化に対してより低温で進行することを考え合わせると、本発明の金超微粒子固定化酸化チタン $\text{Au}(3\text{wt}\%)/\text{TiO}_2$ では金超微粒子と酸化チタンとの特異な複合効果により、極めて高い酸化触媒活性が発現されているとともに、水素の酸化よりも一酸化炭素の酸化の方がより低温で進行するという特性の変化も生じていることが明らかである。

【0082】このような特異な複合効果が発現されるのは、実施例1の $\text{Au}(3\text{wt}\%)/\text{TiO}_2$ 触媒におい

* 流を 10mA にするためには、白金を $1\text{wt}\%$ 担持した黒鉛を用いた電極では 550mV の過電圧が、 $\text{Au}(3\text{wt}\%)/\text{TiO}_2$ 粉末を加えた電極では 450mV の過電圧が必要であった。

【0075】以上の結果から、本発明による $\text{Au}(3\text{wt}\%)/\text{TiO}_2$ 粉末は、電極用触媒としても印加電圧を低下させるという優れた特性を有することが明らかとなった。

【0076】比較例1

10 実施例1で用いたと同様の酸化チタン粉末 5.0g を、 $\text{pH}=2$ の 0.4M 塩化金酸 (HAuCl_4) 水溶液 10ml 中に浸漬し、攪拌した後、 10 時間放置した。

【0077】次いで、これを蒸発乾固したものを空気流通下 400°C で 5 時間焼成することにより酸化チタンに金を担持した触媒 $\text{Au}(3.1\text{wt}\%)/\text{TiO}_2$ (含浸法) を得た。高分解能透過型電子顕微鏡観察によれば、この触媒における金は、粒径が 300 オングストローム以上のものばかりであることが明らかになった。

【0078】次いで、この触媒、酸化チタン粉末単独および平均粒径約 200 オングストロームの金超微粒子単独をそれぞれ使用して、水素と一酸化炭素の酸化に対する触媒活性を実施例1と同様な条件で測定したところ、表1のような結果が得られた。

【0079】

ては、金超微粒子は球状でなく半球状でその平らな底面で酸化チタン担体に接合しているという特徴ある構造を有していることによるものと考えられる。これに対し、比較例1の含浸法で調製した触媒では、金は球状に近い形状をしており、酸化チタン担体との相互作用が弱く、金微粒子の凝集が起りやすいため、触媒活性に乏しい結果となっている。

【0083】実施例8

実施例1と同様な方法で、金の担持量を変えた2種類の金超微粒子固定化酸化チタン、すなわち、 $\text{Au}(0.25\text{wt}\%)/\text{TiO}_2$ と $\text{Au}(2.4\text{wt}\%)/\text{TiO}_2$ を作製した。

【0084】この金超微粒子固定化酸化チタン 0.3g を用い、一酸化窒素 (NO) 0.1 容量%、酸素 (O_2) 5 容量%およびプロピレン (C_3H_6) 0.05 容量%を含むヘリウム (He) 混合ガスを $100\text{ml}/分$ で流通させて、酸素が過剰に存在する条件における、一酸化窒素の窒素への還元反応の活性を調べた。なお、比

較のため、金を固定化していない酸化チタンの活性も調べた。図1にこれらの結果を示す。

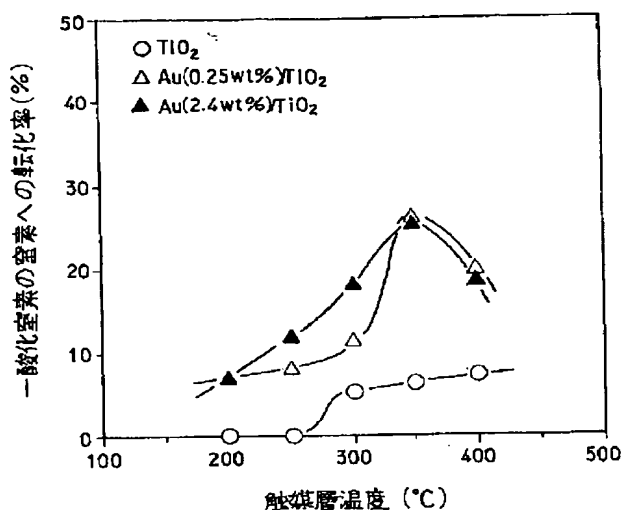
【0085】この結果から、金超微粒子固定化酸化チタンの場合には、350℃で一酸化窒素の26%が窒素に還元でき、且つ金の担持量が増えるとともに還元性能を示す温度範囲が広がること、また金を固定化していない酸化チタンでは活性が低いことから、金を担持するこ*

* とによりはじめて本反応に対して高い活性を示すようになることが明らかとなった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法により得られた金超微粒子固定化酸化チタンからなる還元触媒の一酸化窒素還元性能を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

B01D 53/94

B01J 23/66

G01N 27/12

H01M 4/90

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

M 8017-4G

Z A B A 8017-4G

C 9218-2J

B 9218-2J

M

B01D 53/36

104 Z